

WATER AND OIL REPELLENT ANTIFOULING PROCESSING AGENT**Publication number:** JP2209984**Publication date:** 1990-08-21**Inventor:** SEKIWA HIDEYUKI; NAKAMURA SEIICHI**Applicant:** NIPPON MEKTRON KK**Classification:**

- international: C09K3/20; C09K3/18; D06M13/02; D06M13/322;
D06M13/425; D06M13/428; D06M15/277; C09K3/20;
C09K3/18; D06M13/00; D06M15/21; (IPC1-7):
C09K3/18; C09K3/20; D06M13/428; D06M15/277

- European:**Application number:** JP19890029675 19890210**Priority number(s):** JP19890029675 19890210[Report a data error here](#)**Abstract of JP2209984**

PURPOSE: To obtain the subject processing agent, consisting of a mixture of an aqueous dispersion of a mixture of perfluoroalkyl group-containing urethane compounds with an aqueous dispersion of a nonfluorine-based urethane compound, etc., improved in antifouling properties for dry foulings and effectively used in carpets, etc. **CONSTITUTION:** The objective processing agent consisting of a mixture of (A) an aqueous dispersion of a mixture of perfluoroalkyl group-containing urethane compounds expressed by formulas I and II [$R<1>$ is bivalent organic group; R_2 is (substituted) alcohol; $R<3>$ is triisocyanate; $R<4>$ is H or lower alkyl; R_f is ≥ 6 C perfluoroalkyl; h is 1-4; m is 10-100; a is 1 or 2] with (B) an aqueous dispersion of a perfluoroalkyl group-containing (meth)acrylate copolymer and (C) an aqueous dispersion of a nonfluorine-based urethane compound expressed by formula III ($R<5>$ and $R<6>$ are different lower alkyl).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP2209984

Title:
WATER AND OIL REPELLENT ANTIFOULING PROCESSING AGENT

Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject processing agent, consisting of a mixture of an aqueous dispersion of a mixture of perfluoroalkyl group-containing urethane compounds with an aqueous dispersion of a nonfluorine-based urethane compound, etc., improved in antifouling properties for dry foulings and effectively used in carpets, etc.

CONSTITUTION: The objective processing agent consisting of a mixture of (A) an aqueous dispersion of a mixture of perfluoroalkyl group-containing urethane compounds expressed by formulas I and II [$R^{(1)}$ is bivalent organic group; $R^{(2)}$ is (substituted) alcohol; $R^{(3)}$ is triisocyanate; $R^{(4)}$ is H or lower alkyl; R^f is C_6 perfluoroalkyl; h is 1-4; m is 10-100; a is 1 or 2] with (B) an aqueous dispersion of a perfluoroalkyl group-containing (meth)acrylate copolymer and (C) an aqueous dispersion of a nonfluorine-based urethane compound expressed by formula III ($R^{(5)}$ and $R^{(6)}$ are different lower alkyl).

⑫ 公開特許公報(A)

平2-209984

⑤ Int. Cl.⁵

C 09 K 3/18

3/20

// D 06 M 13/428

15/277

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7106-4H

7106-4H

8521-4L

8521-4L

8521-4L

D 06 M 13/40

15/277

⑬ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 撥水撥油防汚加工剤

⑮ 特 願 平1-29675

⑯ 出 願 平1(1989)2月10日

⑰ 発 明 者 関 和 秀 幸 茨城県北茨城市磯原町豊田30

⑱ 発 明 者 中 村 誠 一 茨城県日立市高鈴町5-7-3

⑲ 出 願 人 日本メクトロン株式会 東京都港区芝大門1丁目12番15号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

R¹: 上記定義と同じR², R³: 同一または異なる低級アルキル基

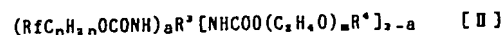
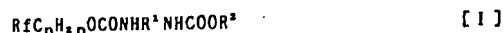
で表わされる非フッ素系ウレタン化合物の水性分散液の混合物よりなる撥水撥油防汚加工剤。

1 発明の名称

撥水撥油防汚加工剤

2 特許請求の範囲

1. (A) 次の各一般式[I]および[II]で表わされるパーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物両者の水性分散液。

R¹: 2価の有機基R²: 非置換または置換アルコール残基R³: トリイソシアネート残基R⁴: 水素原子または低級アルキル基Rf: C₈以上のパーフルオロアルキル基

n: 1~4, m: 10~100

a: 1または2

(B) パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液および (C) 一般式



3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、撥水撥油防汚加工剤に関する。更に詳しくは、カーペットなどのインテリア製品の防汚加工処理などに有効に用いられる撥水撥油防汚加工剤に関する。

〔従来の技術〕

従来より、カーペットなどのインテリア製品の防汚加工には、パーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物が有効であることが知られている(例えば、米国特許第3,398,182号明細書、特公昭57-29584号公報、特公昭59-23302号公報など)。しかしながら、パーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物のみでは、十分なる撥水撥油性および防汚性を付与することができない。

そこで、これとパーフルオロアルキル基含有

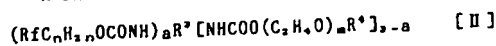
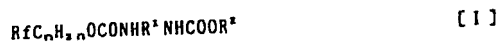
(メタ)アクリレート共重合体とを併用し、これらの性能を向上させることが試みられており(例えば、特開昭59-109,574号公報、同59-109,575号公報など)、確かにこれらの性能の向上は認められるものの、それは必ずしも十分とはいえない。

〔 発明が解決しようとする課題 〕

本発明の目的は、パーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物およびパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体を含む撥水撥油防汚加工剤の撥水撥油性能および防汚性能を一段と向上せしめたものを提供することにある。

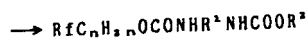
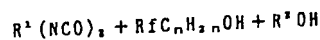
〔 課題を解決するための手段 〕

かかる目的を達成せしめる本発明の撥水撥油防汚加工剤は、(A) 次の各一般式〔I〕および〔II〕で表わされるパーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物両者の水性分散液、



R^1 : 2価の有機基

R^2 : 非置換または置換アルコール残基



$R^1(NCO)_2$: 2,4-トリレンジイソシアネート

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

トリレンジイソシアネート

ジアニンジイソシアネート

2-メチルシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート

イソホレンジイソシアネート

水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

ヘキサメチレンジイソシアネート

デカメチレンジイソシアネートなど

$RfC_nH_{2n}OH$: パーフルオロヘキシルエチルアルコール

パーフルオロオクチルエチルアルコール

パーフルオロデシルエチルアルコール

パーフルオロドデシルエチルアルコールなど

R^2OH : メタノール、エタノールなどの脂肪族アルコール

R^2 : トリイソシアネート残基

R^1 : 水素原子または低級アルキル基

Rf : C_8 以上のパーフルオロアルキル基

n : 1~4, m : 10~100

a : 1または2

(B) パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液および (C) 一般式



R^1 : 上記定義と同じ

R^3, R^4 : 同一または異なる低級アルキル基で表わされる非フッ素系ウレタン化合物の水性分散液の混合物よりなる。

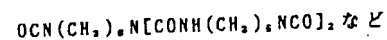
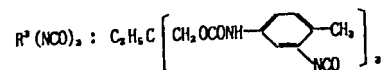
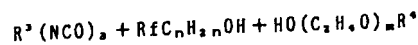
上記(A)成分水性分散液は、一般式〔I〕および〔II〕で表わされるパーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物を水中に分散させることにより調製される。

ウレタン化合物〔I〕は、原料ジイソシアネート化合物に対して約0.01~3重量%のアミン類、有機金属などの触媒を用い、反応に不活性な有機溶媒中で、次式の付加反応により製造される。

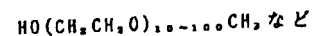
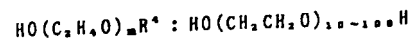
フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール

エチレンクロロヒドリン、グリシドールなど

また、ウレタン化合物〔II〕は、ウレタン化合物〔I〕と同様の反応条件下で、次式の付加反応により製造される。



$RfC_nH_{2n}OH$: 上記と同じ



(A)成分水性分散液の調製は、ウレタン化合物〔I〕および〔II〕の両者を、固形分濃度約10~30重量%で水中に分散させることにより行われる。ウレタン化合物〔I〕と〔II〕とは、両者の合計重量中後者が約1~75重量%、好ましくは約5~50重量%を

占めるような割合で用いられる。ウレタン化合物[II]の使用割合がこれより少ないと、ウレタン化合物[I]の分散が困難となったりあるいは水性分散液の安定性が低下するようになり、一方これ以上の割合でウレタン化合物[II]が用いられると、撥水撥油性能および防汚性能が低下するようになる。

分散に際しては、水溶性あるいは水不溶性の有機溶媒を共存させておくことが好ましい。用いられる有機溶媒は、これらのウレタン化合物を溶解し易いものが好ましく、ただし水不溶性有機溶媒を使用する場合には、それ用の界面活性剤、一般には非イオン界面活性剤が新たに必要となる。

かかる有機溶媒としては、種々のものが採用可能であるが、例えばジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、アジピン酸ジブチルなどのエステル類などが好ん

塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、スチレンなどのビニル化合物またはN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの架橋性基含有重合性単量体が挙げられ、これらは必要に応じて組合されて共重合反応に用いられる。

これらの各共単量体の共重合反応は、一般に乳化重合法によって行われ、得られた水性分散液がそのまま用いられる。

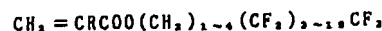
また、(C)成分水性分散液は、一般式[III]で表わされる非フッ素系ウレタン化合物を水中に分散させることにより調製される。

ウレタン化合物[III]は、ウレタン化合物[I]と

で用いられる。これらの有機溶媒は、ウレタン化合物の合計量100重量部当り約10~300重量部、好ましくは約50~200重量部の割合で用いられる。

(B)成分水性分散液としては、炭素数6以上のパーフルオロアルキル基を含有する重合性単量体、

例えば



R : 水素原子、メチル基

R' : アルキレン基

R'' : C₁~C₈アルキル基

などを、共重合体中約10重量%以上、好ましくは約25重量%以上、更に好ましくは約40重量%以上の割合で共重合させたパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液が用いられる。

これらのパーフルオロアルキル基含有重合性単量体と共重合される単量体としては、塩化ビニル、

同様の反応条件下で、次式の付加反応により製造される。



R¹(NCO)₂: 上記と同じ

R²R³C=NOH: アセトオキシム、メチルエチルケトオキシムなど

このウレタン化合物[III]の水中への分散は、固形分濃度が約10~30重量%となるように、前記ウレタン化合物を水中に分散させる方法と同様の方法で行われる。ただし、この場合には、ウレタン化合物[II]のような親水性基含有化合物を用いることは必ずしも必要ではなく、市販の界面活性剤の使用で十分であり、界面活性剤としては他の処理剤併用性の点から非イオン界面活性剤を用いることが好ましい。

以上の各水性分散液より本発明の撥水撥油防汚加工剤が調製されるが、各水性分散液はそれぞれ固形分重量比として(A)成分が約10~90%、(B)成分および(C)成分がそれぞれ約50~10%の範囲内で混合して用いられる。

本発明に係る撥水撥油防汚加工剤を用いての加工処理は、この加工処理剤を約0.1～5重量%の固形分濃度に希釈した上、この希釈液中に被処理物を浸漬し、必要に応じて絞った後、約130℃前後の温度で加熱乾燥することにより行われる。

(発明の効果)

パーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物とパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体とを含む撥水撥油防汚加工剤に、非フッ素系ウレタン化合物を更に添加することにより、カーペットなどのインテリア製品の加工処理において、乾燥汚れに対する防汚性能を一段と向上させるだけではなく、高度な撥水撥油性能もまたそこに付与される。

(実施例)

次に、実施例について本発明を説明する。

参考例1

Rf基含有ウレタン化合物水性分散液(A)の調製

$C_8F_{17}CH_2RMe$	45g
$EtC(RC_8H_9C_8F_{17})[R(C_2H_4O)_4Me]_2$	7g

以上の各成分を温度計、冷却管、窒素ガス吹込管および真空スターラーを備えた四口フラスコに仕込み、反応容器温度を70℃迄昇温して4時間共重合反応を行い、室温迄冷却して、固形分濃度15.0重量%の水性分散液を調製した。

非フッ素系ウレタン化合物水性分散液(C)の調製

$EtMeC=NOCONH(CH_2)_6NHCOON=CHMeEt$	45g
ノニオン界面活性剤(花王製品エマルゲン920)	5g
アセトン	40g

以上の各成分を上記装置の四口フラスコに仕込み、温度を50℃に上げた後、攪拌しながら水243gを加え、室温迄冷却して、固形分濃度15.0重量%の水性分散液を調製した。

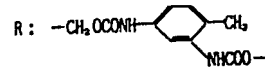
実施例1

上記参考例1で調製された各水性分散液を、種々の固形分割合で混合して撥水撥油防汚加工剤を調製し、下記の如き方法での評価を行った。

(撥水性、撥油性)

撥水撥油防汚加工剤を固形分濃度が0.5重量%に

メチルイソブチルケトン	80g
ノニオン界面活性剤 (花王製品エマルゲン147)	4g



以上の各成分を温度計、冷却管、滴下ロートおよび真空スターラーを備えた四口フラスコに仕込み、温度を80℃に上げた後、攪拌しながら水237gを加え、室温迄冷却して、固形分濃度15.0重量%の水性分散液を調製した。

Rf基含有アクリレート共重合体水性分散液(B)の調製

$CH_2=CHCOOC_8H_9C_nF_{2n+1}$ (n=6,8,10,12の混合物で平均9)	56g
塩化ビニリデン	32g
N-メチロールアクリルアミド	4g
n-ドデシルメルカプタン	4g
ノニオン界面活性剤(花王製品エマルゲン920)	6g
アゾビスイソブチルアミジン・2塩酸塩	2g
アセトン	60g
水	529g

なるように水で希釈し、この希釈液中にナイロンタフタ布を5秒間浸漬した後、十分にマングルで絞ってから、130℃で20分間熱風乾燥した。そして、撥水性についてはAATCC-TM-22-1985により、また撥油性についてはAATCC-TM-118-1983によりそれぞれ評価した。

(防汚性)

上記希釈液中にナイロンカーペットを5秒間浸漬、マングルで絞り、130℃、20分間の熱風乾燥を行ったものについて、JIS-L-1021-1979記載のロータリー型ダイナミックローディングテスターを使用し、1000回衝撃前後のカーペット反射率の変化度合から汚染度を算出した。なお、下記標準汚染物質が汚染源として使用された。

標準汚染物質:

ビートモス	38重量%
セメント	17
カオリンクレー	17
シリカ	17
カーボンブラック	0.75

酸化第2鉄 0.50

鉱油 8.75

$$\text{汚染度}(\%) = \frac{\text{反射率の差}}{\text{衝撃前反射率}} \times 100$$

得られた結果は、次の表1に示される。

表1

No	(A)/(B)/(C)固形分重量比	撥油性	撥水性	防汚性(%)
1	3/4/3	6	100	43
2	4/3/3	6	100	40
3	3/2/5	6	100	43
4	3/5/2	6	100	45
(5)	0/0/0	0	0	73
(6)	10/0/0	5	80	55
(7)	0/0/10	0	0	69
(8)	0/10/0	6	100	63
(9)	7/0/3	5	80	55
(10)	7/3/0	6	100	50
(11)	0/7/3	6	100	60

なお、カッコを付したNoのものは、比較例である。

参考例2

上記参考例2で調製された各水性分散液を、種々の固形分割合で混合して撥水撥油防汚加工剤を調製し、実施例1と同様の評価を行った。得られた結果は、次の表2に示される。

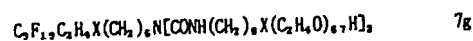
表2

No	(A)/(B)/(C)固形分重量比	撥油性	撥水性	防汚性(%)
1	3/4/3	6	100	45
2	4/3/3	6	100	42
3	3/2/5	6	100	45
4	3/5/2	6	100	47
(5)	0/0/0	0	0	73
(6)	10/0/0	5	70	58
(7)	0/0/10	0	0	68
(8)	0/10/0	6	100	63
(9)	7/0/3	5	70	54
(10)	7/3/0	6	100	52
(11)	0/7/3	6	100	61

代理人

弁理士 吉田 俊夫

Rf基含有ウレタン化合物水性分散液(A)の調製



メチルイソブチルケトン 80g

ノニオン界面活性剤(エマルゲン147) 4g



以上の各成分から、参考例1と同様にして、固形分濃度15.0重量%の水性分散液を調製した。

Rf基含有アクリレート共重合体水性分散液(B)の調製

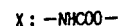
参考例1の水性分散液が用いられた。

非フッ素系ウレタン化合物水性分散液(C)の調製



ノニオン界面活性剤(エマルゲン920) 5g

アセトン 40g



以上の各成分から、参考例1と同様にして、固形分濃度15.0重量%の水性分散液を調製した。

実施例2